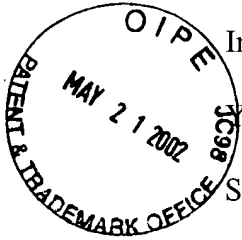


Docket No.: 62807-033

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re Application of

Yuichi SATSU, et al.

Serial No.: 10/062,562

Filed: February 05, 5005

Group Art Unit: 1755

Examiner:

For: HIGH DIELECTRIC CONSTANT COMPOSITE MATERIAL AND
MULTILAYER WIRING BOARD USING THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks
Washington, D. C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the
following application:

Japanese Patent Application No. 2001-031693, filed February 8, 2002

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Keith E. George
Registration No. 34,111

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202)756-8000 KEG:mlw
Facsimile: (202)756-8087
Date: May 21, 2002



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

62807-035
Yuichi SATSU et al.
February 5, 2002
10/062,562
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2001年 2月 8日

出 願 番 号
Application Number: 特願2001-031693

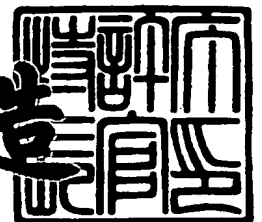
[ST.10/C]: [JP2001-031693]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日立製作所

2002年 2月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3007571

【書類名】 特許願

【整理番号】 1101002121

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/08

【発明の名称】 高誘電率複合材料とそれを用いた多層配線板

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 佐通 祐一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 高橋 昭雄

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 藤枝 正

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 上野 巧

【特許出願人】

 【識別番号】 000005108

 【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

 【識別番号】 100075096

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高誘電率複合材料とそれを用いた多層配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機樹脂に金属粉を必須成分とする無機フィラを分散してなる誘電率が 2.5 以上の高誘電率複合材料。

【請求項 2】

100MHz から 5GHz の周波数領域で誘電損失が 0.1 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の高誘電率複合材料。

【請求項 3】

金属粉を必須成分とする無機フィラ中の各成分の平均粒径が 5 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高誘電率複合材料。

【請求項 4】

絶縁処理がなされた金属粉を必須成分とする無機フィラを用いることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の高誘電率複合材料。

【請求項 5】

前記絶縁処理が無機塩を用いた化成処理であることを特徴とする請求項 4 に記載の高誘電率複合材料。

【請求項 6】

無機材料として金属酸化物を併用することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の高誘電率複合材料。

【請求項 7】

前記金属粉が周期律表の Mg, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8, 3A, 4A, 5A 族の元素(但し、ホウ素, 炭素, 窒素, リン, ヒ素は除く)及びその合金であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の高誘電率複合材料。

【請求項 8】

前記金属粉が Al, Mn, Si, Mg, Cr, Ni, Mo, Cu, Fe, W, Zn, Sn, Pb, Ag, Ti, Zr, Ta, Pt, Sb 及びその合金であるこ

とを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の高誘電率複合材料。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 に記載の高誘電率複合材料の体積固有抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上であることを特徴とする高誘電率複合材料。

【請求項 10】

電極間に誘電体層が介在してなるキャパシタを回路中に形成した多層配線板において、前記キャパシタが、有機樹脂に表面を絶縁処理された金属粉を必須成分とする無機フィラを分散してなる誘電率が 2.5 以上の高誘電率複合材料であることを特徴とする多層配線板。

【請求項 11】

少なくともキャパシタを内蔵し、半導体チップを搭載してなるモジュール基板において、前記キャパシタが、有機樹脂に表面を絶縁処理された金属粉を必須成分とする無機フィラを分散してなる誘電率が 2.5 以上の高誘電率複合材料であることを特徴とするモジュール基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、受動素子であるキャパシタを多層配線板内に形成した多層配線板の材料である高誘電率材料、それを用いた多層配線板およびモジュール基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

高密度表面実装を実現させるため、基板においては、バイアホールの微細化、配線ピッチの狭隘化、ビルドアップ方式の採用等の検討が行われている。さらに IC パッケージの小型化、多ピン化、およびコンデンサや抵抗等の受動部品の小型化、表面実装化も行われている。一方、受動素子の小型化の進展とともに製造や実装時の取り扱いがより困難となりつつあり、従来のやり方ではその限界が明らかになってきた。その解決方法として、受動素子を直接、プリント配線板の表面あるいは内部に形成することが提案されている。これによって、受動素子のチ

ップ部品をプリント配線板上に搭載する必要がなくなり、高密度化とともに信頼性の向上も図ることができる。セラミック基板で行われているような、金属や絶縁体のペーストを用い塗布焼結する方法は、特に耐熱的に劣る有機基板にはそのまま適用できない。

【0003】

上記のような受動素子を有機基板上に形成する方法としては、すでに有機高分子と高誘電率フィラとの混合物を塗布する方法 (P. Chanelほか、第46回 Electric Componets and Technology Conference, 第125-132頁, 1996年, Y. Raoほか、2000 Electric Componets and Technology Conference, 第615-618頁, 2000年)、特開平6-172618号公報にチタン酸バリウム等の無機フィラを高充填化する技術や、低温で製膜できる電子サイクロトン共鳴化学気相生長法 (ECR-CVD) を用いる方法 (松井輝仁ほか、サーキットテクノロジー, 第9巻, 第497-502頁, 1994年) 等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

有機樹脂との複合材として誘電率を高めるにはフィラを高充填しなくてはならない。しかし、樹脂中に上記無機フィラを高充填化すると、無機フィラと樹脂との相溶性が悪いため、樹脂硬化の際空隙が発生しやすい。また、無機フィラと樹脂との界面の接着性が低いため、界面での剥離が発生し易い。そのため無機フィラを高充填化した樹脂複合材料を絶縁材料として使用する際に絶縁耐圧またはリーク電流の観点から信頼性に乏しいという問題がある。

【0005】

また、ECR-CVDを用いる方法は、特殊な装置が必要であること、バッチ処理で安価に誘電体薄膜を形成できないこと、形状の複雑な誘電体薄膜の形成が困難であることなどに問題があった。

【0006】

一方、高誘電率化する方法として、金属粉末の一般的なサイズである平均粒径数十 μ m以上の金属粉末を有機樹脂中に充填する方法が考えられる。それら複合

材料の誘電率は数十以上の値と良好な数値を示すものの、表皮効果による誘電損失が0.1以上の大きな値を示す上に、さらに大きな問題として、有機樹脂／金属の複合材は絶縁性が極めて悪い。また、有機樹脂と金属との混合性が無機材料と同様に悪い。

【0007】

本発明の目的は、体積固有抵抗が $10^9 \Omega$ 以上であり、GHzオーダーの高周波数でも25以上の高い誘電率と、且つ0.1以下の低誘電損失とを有する高誘電率複合材料、それを用いた多層配線板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するためには周波数がGHzオーダーでも表皮効果によるエネルギー損失が発生しない金属粉を用いることが必須であり、そのためには金属粉のサイズがミクロンであることとその金属粉1つ1つの絶縁性を確保することが重要である。個々の金属粉の絶縁処理には種々の方法があるが良好な絶縁性を得るにはリン酸塩、クロム酸塩等の無機塩による化成処理が有効である。これは、無機塩による化成処理により、金属粉の表面に無機塩による絶縁被膜が形成されるからである。また、無機塩絶縁被膜は他の絶縁被膜に比べて、高い耐熱、耐湿信頼性を有する。

【0009】

また、有機樹脂を用いた複合材料として誘電率を大きくするには、該金属粉の有機樹脂への高充填化が重要であるが、そのためには該金属粉と有機樹脂との相溶性を向上させることが必須である。それには金属表面及び金属上の絶縁被膜表面と化学結合が形成可能で、また、有機樹脂とも化学結合の形成が可能なカップリング処理が有効である。

【0010】

本発明の要旨を以下に説明する。

【0011】

即ち、本発明は有機樹脂に金属粉を必須成分とする無機フィラを分散してなる誘電率が25以上の高誘電率複合材料を得ることを第1番目の特徴とする。この

高誘電率材料は100MHzから5GHzの周波数領域で誘電損失が0.1以下であることが第2番目の特徴である。100MHzから5GHzの周波数領域で誘電損失が0.1以下であるためには、金属粉を必須成分とする無機フィラ中の各成分の平均粒径が5 μ m以下であることが必要であることも本発明により明らかとなった。ここで、樹脂ワニス中で金属粉の沈降を防止するために金属酸化物の無機フィラを添加してもよい。また、金属粉と金属粉以外の無機フィラとの複合化により、金属粉の粒径をミクロン以下にした複合材料を用いることも有効である。金属粉の表面を処理して酸化膜を形成させるか、又は有機樹脂によるコーティング等により絶縁処理がなされた金属粉を必須成分とする無機フィラを用いることにより高周波数領域で誘電損失をより小さくし、かつ十分な絶縁性を確保するために重要な技術であることが第4番目の特徴である。高誘電率と絶縁性を両立するために金属酸化物を併用することは、さらに効果があり、金属粉の周辺を金属酸化物で被覆する方法等が適用できる。この絶縁処理または金属酸化物による被膜により、本発明の高誘電率複合材料は体積固有抵抗 $10^9\Omega\text{cm}$ 以上を有し、電子材料用の基板に適している。

【0012】

金属粉として使用される金属は、周期律表の1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8, 3A, 4A, 5A族の元素（但し、ホウ素、炭素、窒素、リン、ヒ素は除く）及びその合金があげられる。具体的にはAl, Mn, Si, Mg, Cr, Ni, Mo, Cu, Fe, W, Zn, Sn, Pb, Ag, Ti, Zr, Ta, Pt, Sb及びその合金である。

【0013】

本発明でいう有機樹脂とはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂の熱硬化性樹脂の他にポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルホン等の熱可塑性樹脂あるいはこれらの混合物を適用できる。場合によってはメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ等の溶媒に分散させてペースト状あるいはデイスパージョンさせてスクリーン印刷やスピンコートさせて高誘電層を形成させることができる。

【0014】

本発明の他の特徴として、電極間に誘電体層が介在してなるキャパシタを回路中に形成した多層配線板において、キャパシタとして、有機樹脂に表面を絶縁処理およびカップリング処理された金属粉を必須成分とする無機フィラを分散した複合体を用いることにより、電気容量の大きいコンデンサを内蔵した多層配線板が得られる。

【0015】

更に、本発明の他の特徴として、電極間に誘電体層が介在してなるキャパシタを回路中に形成したモジュール基板において、キャパシタとして、有機樹脂に表面を絶縁処理およびカップリング処理された金属粉を必須成分とする無機フィラを分散した複合体を用いることにより、電気容量の大きいコンデンサを内蔵したモジュール基板が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の発明者らは、周波数がGHzオーダーでも25以上の誘電率且つ0.1以下の誘電損失を有する有機樹脂を含む複合材料を得るには、無機塩による化成処理を用いた絶縁処理を施し、更に、カップリング処理を施したミクロン以下のサイズの金属粉を有機樹脂に充填することが有効であることを見出した。

【0017】

ここで、ミクロン以下のサイズの金属粉を用いるのは、GHzオーダーの周波数での表皮効果によるエネルギー損失を小さくするためである。また、無機塩を用いた化成処理により個々の金属粉の絶縁性を確保することが重要なのも同様の理由である。絶縁処理を施した金属粉に対してカップリング処理を行うのは、樹脂との相溶性を向上させることが重要であるからである。これは樹脂への金属粉の高充填化のみならず、混合物の加工性の向上と金属粉の沈降を抑制するためである。

【0018】

また、金属粉の絶縁処理により有機物と複合化した高誘電率複合材料は、 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗を有する。

【0019】

以下、実施例により本発明の効果を具体的に説明する。

【 0 0 2 0 】

(実施例 1)

本発明の第 1 の実施例である高誘電率複合材料の作製方法を以下に説明する。
本実施例では、エポキシ樹脂として E P 8 2 8 ((株)油化シェル製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてメタフェニレンジアミン(和光純薬(株)製)を、及び硬化促進剤として 2 E 4 M Z - C N (四国化成(株)製)を用いる。高誘電率材料として、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の鉄粉を用いた。鉄粉の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール 0.4 mol/l , 界面活性剤として E F 1 0 4 (トーケムプロダクツ製) $0.1 \text{ wt} \%$ 含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液として S 5 1 0 (チッソ(株)製)を用いる。

【 0 0 2 1 】

(1) 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の鉄粉 1 kg に対して絶縁処理液 200 ml 加え、V ミキサーで 30 分攪拌した後、 180°C , 60 分の熱処理を行う。絶縁処理後の鉄粉の断面図を図 1 に示す。図 1 のように、絶縁処理後の鉄粉 1 は、鉄粉 1 の表面が絶縁処理膜 2 により被膜された形状となる。

【 0 0 2 2 】

(2) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した $1 \text{ wt} \%$ 含有の S 5 1 0 処理液を用いて、(1) で絶縁処理を施した鉄粉の表面処理を行った。処理条件は 150°C , 1 時間とした。表面処理後の鉄粉の断面図を図 2 に示す。表面処理後の鉄粉 1 は、絶縁処理膜 2 の表面に更に表面処理膜 3 が被膜された形状となる。

【 0 0 2 3 】

(3) 液状エポキシ樹脂の E P 8 2 8 に対して(2) で表面処理を施した鉄粉を体積で 50 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物にメタフェニレンジアミンを硬化反応に関してエポキシ樹脂と当量になるように加え、更に 2 E 4 M Z - C N をエポキシ樹脂に対して 0.5 重量部加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【 0 0 2 4 】

(4) (3) でできた混合物を 80°C , 4 時間及び 180°C , 4 時間加熱硬化

することにより、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。高誘電率複合材料の断面図を図3に示す。本実施例の高誘電率複合材料は、有機樹脂4に金属粉1の表面に絶縁処理膜2が形成され、更にその表面に表面処理膜3が形成された無機フィラが分散した構造となる。

【0025】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率及び誘電損失について説明する。本発明の高誘電率複合材料を外形：7-0.05mm，内径：3.04+0.06mm，厚さ：2mm，4mmのトロイダル形状に仕上げた。ネットワークアナライザー（HP製8720C）と同軸エアラインから構成される測定系により、試料の誘電率及び誘電損失を測定する場合には、自由空間の誘電率が1となるように校正した後、同軸エアラインに試料を挿入し、2つのポートを使用して測定した。（表1）

次に本発明の高誘電率複合材料の体積固有抵抗について説明する。本発明の高誘電率複合材料の樹脂板上に主電極外形50mm，ガード電極内径52mm，外形80mm，対向電極外形80mmの電極を作製し、LCRメータ（HP4248A）を用いて周波数100kHzで行った。（表1）

【0026】

【表 1】

表 1

	高誘電材料	サイズ (μm)	絶縁処理	表面処理	誘電率 (0.1~5GHz)	誘電損失	体積固有抵抗 ($\Omega\text{ cm}$)
実施例 1	鉄	0.5	有	有	90~80	0.07~0.04	1×10^{14}
実施例 2	亜鉛	0.5	有	有	90~80	0.06~0.04	5×10^{13}
実施例 3	Fe-Al ₂ O ₃	0.2	有	有	70~55	0.05~0.03	3×10^{14}
実施例 4	Fe-BaTiO ₃	0.2	有	有	75~50	0.08~0.05	2×10^{14}
比較例 1	鉄	5	有	有	55~35	0.5~0.08	2×10^{13}
比較例 2	亜鉛	0.5	無	有	90~80	0.5~0.1	5×10^3
比較例 3	Fe-Al ₂ O ₃	10	有	有	65~35	0.5~0.15	5×10^{13}
比較例 4	Fe-BaTiO ₃	0.2	無	有	75~55	0.4~0.1	1×10^5

【0027】

(実施例 2)

本発明の第 2 の実施例である高誘電率複合材料の作製方法を以下に説明する。

本実施例では、エポキシ樹脂として EP1001 ((株)油化シェル製) を、エポ

キシ樹脂の硬化剤としてジシアンジアミド（和光純薬（株）製）を、及び硬化促進剤として 2 E 4 M Z - C N （四国化成（株）製）を用いる。高誘電率材料として、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の亜鉛粉を用いた。亜鉛粉の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール 0.4 mol/l ，界面活性剤として E F 1 0 4 （トーケムプロダクツ製） $0.1 \text{ wt}\%$ 含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液として S 5 1 0 （チッソ（株）製）を用いる。

【 0 0 2 8 】

（１）平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の亜鉛粉 1 kg に対して絶縁処理液 200 ml 加え、V ミキサーで 30 分攪拌した後、 180°C ，60 分の熱処理を行う。絶縁処理後の亜鉛粉の断面図を図 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

（２）水とエタノールの混合溶媒で希釈した $1 \text{ wt}\%$ 含有の S 5 1 0 処理液を用いて、（１）で絶縁処理を施した亜鉛粉の表面処理を行った。処理条件は 150°C ，1 時間とした。表面処理後の亜鉛粉の断面図を図 2 に示す。

【 0 0 3 0 】

（３）エポキシ樹脂 E P 1 0 0 1 が重量で $70 \text{ wt}\%$ になるようにメチルエチルケトンに溶解する。

【 0 0 3 1 】

（４）（３）のメチルエチルケトンに溶解したエポキシ樹脂 E P 1 0 0 1 に（２）で表面処理を施した亜鉛粉を樹脂硬化後に体積で 50 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物にジシアンジアミドをエポキシ樹脂 100 に対して 2.5 重量部になるように加え、更にキュアゾール C N をエポキシ樹脂 100 に対して 0.1 重量部になるように加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【 0 0 3 2 】

（５）（４）でできた混合物を 100°C の条件で溶媒除去後、 180°C ，90 分加熱硬化すれば、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。高誘電率複合材料の断面図を図 3 に示す。

【 0 0 3 3 】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例1同様にして測定した。(表1)

(実施例3)

本発明の第3の実施例である高誘電率複合材料の作製方法を以下に説明する。本実施例では、エポキシ樹脂としてESC N190-2((株)住友化学製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてH900(東都化学(株)製)を、及び硬化促進剤としてTPP(北興化学(株)製)を用いる。高誘電率材料として、ナノレベルで混合した扁平状の $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉を用いた。尚、金属無機複合材粉の短軸の平均サイズは $0.2\mu\text{m}$ であり、 Fe の Al_2O_3 に対する体積割合は7:3である。用いた $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の断面図を図4に示す。図4のように、本実施例の金属無機複合材粉は、複数の金属粉1と無機材5とが一体となった構造となる。 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール 0.4mol/l 、界面活性剤としてEF104(トーケムプロダクツ製) $0.1\text{wt}\%$ 含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液としてS510(チッソ(株)製)を用いる。

【0034】

(1) $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉1kgに対して絶縁処理液200ml加え、Vミキサーで30分攪拌した後、 180°C 、60分の熱処理を行う。絶縁処理後の $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の断面図を図5に示す。図5のように、金属無機複合材粉6の表面に絶縁処理膜2が被膜された形状となる。

【0035】

(2) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した $1\text{wt}\%$ 含有のS510処理液を用いて、(1)で絶縁処理を施した $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の表面処理を行った。処理条件は 150°C 、1時間とした。表面処理後の $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の断面図を図6に示す。図6のように、絶縁処理膜2の表面に表面処理膜3が被膜された形状となる。

【0036】

(3) エポキシ樹脂ESC N190-2及び硬化剤H100がそれぞれ重量で $70\text{wt}\%$ になるようにメチルエチルケトンに溶解する。

【 0 0 3 7 】

(4) (3) のメチルエチルケトンに溶解したエポキシ樹脂 E S C N 1 9 0 - 2 に (2) で表面処理を施した $Fe - Al_2O_3$ 金属無機複合材粉を樹脂硬化後に体積で 5 0 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物に H 1 0 0 を硬化反応に関してエポキシ樹脂と当量になるように加え、更に TPP をエポキシ樹脂 1 0 0 に対して 0.4 重量部になるように加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【 0 0 3 8 】

(5) (4) でできた混合物を 9 0 ° C の条件で溶媒除去後、1 8 0 ° C , 6 時間加熱硬化すれば、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。高誘電率複合材料の断面図を図 7 に示す。図 7 のように、本実施例の高誘電率複合材料は、樹脂 4 に、金属粉 1 と無機材 5 とが一体となった金属幹複合材粉の表面に絶縁処理膜 2 が形成され、更に絶縁処理膜 2 の表面に表面処理膜 3 が形成された無機フィラが分散した構造となる。

【 0 0 3 9 】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例 1 同様に測定した。(表 1)

(実施例 4)

本発明の第 4 の実施例である高誘電率複合材料の作製方法を以下に説明する。本実施例では、エポキシ樹脂としてエピコート 8 2 8 ((株)油化シェル製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてメタフェニレンジアミン(和光純薬(株)製)を、及び硬化促進剤として 2 E 4 M Z - C N (四国化成(株)製)を用いる。高誘電率材料として、ナノレベルで混合した扁平状の $Fe - BaTiO_3$ 金属無機複合材粉を用いた。尚、金属無機複合材粉の短軸の平均サイズは $0.2 \mu m$ であり、 Fe の $BaTiO_3$ に対する体積割合は 7 : 3 である。用いた $Fe - BaTiO_3$ 金属無機複合材料粉の断面図を図 4 に示す。 $Fe - BaTiO_3$ 金属無機複合材粉高誘電率材料の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール $0.4 mol/l$, 界面活性剤として E F 1 0 4 (トーケムプロダクツ製) $0.1 wt\%$ 含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液として S 5 1 0

(チッソ(株)製)を用いる。

【0040】

(1) $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉 1 kg に対して絶縁処理液 200 ml 加え、Vミキサーで30分攪拌した後、180℃、60分の熱処理を行う絶縁処理後の $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材料粉の断面図を図5に示す。

【0041】

(2) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した 1 wt % 含有の S510 処理液を用いて、(1) で絶縁処理を施した $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉の表面処理を行った。処理条件は 150℃、1 時間とした。表面処理後の $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材料粉の断面図を図6に示す。

【0042】

(3) 液状エポキシ樹脂の EP828 に対して (2) で表面処理を施した $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉を体積で 50 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物にメタフェニレンジアミンを硬化反応に関してエポキシ樹脂と当量になるように加え、更に 2E4MZ-CN をエポキシ樹脂に対して 0.5 重量部加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【0043】

(4) (3) でできた混合物を 80℃、4 時間及び 180℃、4 時間加熱硬化することにより、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。高誘電率複合材料の断面を図7に示す。

【0044】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例1同様にして測定した。(表1)

実施例1から4の結果から、本高誘電率複合材料を用いた基板は高い誘電率と低い誘電損失を有し、かつ高い体積固有抵抗を有することから、フィルター、A/D変換、末端、デカップリングコンデンサー、エネルギー貯蔵用コンデンサー内蔵基板として良好な特性を有していることが分かった。

【0045】

(比較例1)

第1の比較例である有機樹脂金属複合材料の作製方法を以下に説明する。本比較例では、エポキシ樹脂としてEP828（(株)油化シェル製）を、エポキシ樹脂の硬化剤としてメタフェニレンジアミン（和光純薬(株)製）を、及び硬化促進剤として2E4MZ-CN（四国化成(株)製）を用いる。高誘電率材料として、平均粒径5 μ mの鉄粉を用いた。鉄粉の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール0.4 mol/l，界面活性剤としてEF104（トーケムプロダクツ製）0.1 wt %含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液としてS510（チッソ(株)製）を用いる。

【0046】

(1) 平均粒径5 μ mの鉄粉1 kgに対して絶縁処理液200 ml加え、Vミキサーで30分攪拌した後、180℃，60分の熱処理を行う。

【0047】

(2) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した1 wt %含有のS510処理液を用いて、(1)で絶縁処理を施した鉄粉の表面処理を行った。処理条件は150℃，1時間とした。

【0048】

(3) 液状エポキシ樹脂のEP828に対して(2)で表面処理を施した鉄粉を体積で50%になるように加え、3本ロールを用いて混練する。次にその混合物にメタフェニレンジアミンを硬化反応に関してエポキシ樹脂と当量になるように加え、更に2E4MZ-CNをエポキシ樹脂に対して0.5重量部加えて同様に3本ロールを用いて混練する。

【0049】

(4) (3)でできた混合物を80℃，4時間及び180℃，4時間加熱硬化することにより、本比較例の有機樹脂金属複合材料を得ることができる。

【0050】

次に本比較例の有機樹脂金属複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例1同様にして測定した。（表1）

この結果、本比較例の有機樹脂金属複合材料は誘電率、及び体積固有抵抗は良好な値が得られたものの、誘電損失が大きな値となり基板材料としては不適である。

ることが分かった。

【 0 0 5 1 】

(比較例 2)

第 2 の比較例である有機樹脂金属複合材料の作製方法を以下に説明する。本比較例では、エポキシ樹脂として E P 1 0 0 1 ((株)油化シェル製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてジシアンジアミド(和光純薬(株)製)を、及び硬化促進剤として 2 E 4 M Z - C N (四国化成(株)製)を用いる。高誘電率材料として、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の亜鉛粉を用いた。亜鉛粉の表面処理液として S 5 1 0 (チッソ(株)製)を用いる。

【 0 0 5 2 】

(1) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した 1 w t % 含有の S 5 1 0 処理液を用いて、亜鉛粉の表面処理を行った。処理条件は 150°C , 1 時間とした。

【 0 0 5 3 】

(2) エポキシ樹脂 E P 1 0 0 1 が重量で 7 0 w t % になるようにメチルエチルケトンに溶解する。

【 0 0 5 4 】

(3) (2) のメチルエチルケトンに溶解したエポキシ樹脂 E P 1 0 0 1 に (2) で表面処理を施した平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の亜鉛粉を樹脂硬化後に体積で 5 0 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物にジシアンジアミドをエポキシ樹脂 1 0 0 に対して 2.5 重量部になるように加え、更にキュアゾール C N をエポキシ樹脂 1 0 0 に対して 0.1 重量部になるように加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【 0 0 5 5 】

(4) (3) でできた混合物を 100°C の条件で溶媒除去後、 180°C , 9 0 分加熱硬化すれば、本比較例の有機樹脂金属複合材料を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

次に本比較例の有機樹脂金属複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例 1 同様に測定した。(表 1)

この結果、本比較例の有機樹脂金属複合材料は誘電率について良好な値が得ら

れたものの、誘電損失及び体積固有抵抗が大きな値となり基板材料としては不適であることが分かった。

【0057】

(比較例3)

第3の比較例である有機樹脂金属複合材料の作製方法を以下に説明する。本比較例では、エポキシ樹脂としてESC N190-2 ((株)住友化学製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてH900 (東都化学(株)製)を、及び硬化促進剤としてTPP (北興化学(株)製))を用いる。高誘電率材料として、球状の $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉を用いた。尚、金属無機複合材粉の平均サイズは $10\mu\text{m}$ であり、 Fe の Al_2O_3 に対する体積割合は7:3である。 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の絶縁処理液には防錆剤としてベンゾトリアゾール 0.4mol/l 、界面活性剤としてEF104 (トーケムプロダクツ製) $0.1\text{wt}\%$ 含有させたリン酸塩化成処理液を用いた。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液としてS510 (チッソ(株)製)を用いる。

【0058】

(1) $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉 1kg に対して絶縁処理液 200ml 加え、Vミキサーで30分攪拌した後、 180°C 、60分の熱処理を行う。

【0059】

(2) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した $1\text{wt}\%$ 含有のS510処理液を用いて、(1)で絶縁処理を施した $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉の表面処理を行った。処理条件は 150°C 、1時間とした。

【0060】

(3) エポキシ樹脂ESC N190-2及び硬化剤H100がそれぞれ重量で $70\text{wt}\%$ になるようにメチルエチルケトンに溶解する。

【0061】

(4) (3)のメチルエチルケトンに溶解したエポキシ樹脂ESC N190-2に(2)で表面処理を施した $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属無機複合材粉を樹脂硬化後に体積で50%になるように加え、3本ロールを用いて混練する。次にその混合物にH100を硬化反応に関してエポキシ樹脂と当量になるように加え、更にTPP

をエポキシ樹脂 100 に対して 0.4 重量部になるように加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【0062】

(5) (4) でできた混合物を 90℃ の条件で溶媒除去後、180℃、6 時間加熱硬化すれば、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。

【0063】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例 1 同様にして測定した。(表 1)

この結果、本比較例の有機樹脂金属複合材料は誘電率、及び体積固有抵抗は良好な値が得られたものの、誘電損失が大きな値となり基板材料としては不適であることが分かった。

【0064】

(比較例 4)

第 4 の比較例である高誘電率複合材料の作製方法を以下に説明する。本比較例では、エポキシ樹脂としてエピコート 828 ((株)油化シェル製)を、エポキシ樹脂の硬化剤としてメタフェニレンジアミン(和光純薬(株)製)を、及び硬化促進剤として 2E4MZ-CN(四国化成(株)製)を用いる。高誘電率材料として、ナノレベルで混合した扁平状の $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉を用いた。尚、金属無機複合材粉の短軸の平均サイズは $0.2 \mu\text{m}$ であり、 Fe の BaTiO_3 に対する体積割合は 7 : 3 である。絶縁処理後の鉄粉の表面処理液として S510 (チッソ(株)製)を用いる。

【0065】

(1) 水とエタノールの混合溶媒で希釈した 1 wt % 含有の S510 処理液を用いて、 $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉の表面処理を行った。処理条件は 150℃、1 時間とした。

【0066】

(2) 液状エポキシ樹脂の EP828 に対して (1) で表面処理を施した $\text{Fe}-\text{BaTiO}_3$ 金属無機複合材粉を体積で 50 % になるように加え、3 本ロールを用いて混練する。次にその混合物にメタフェニレンジアミンを硬化反応に関し

てエポキシ樹脂と当量になるように加え、更に 2E4MZ-CN をエポキシ樹脂に対して 0.5 重量部加えて同様に 3 本ロールを用いて混練する。

【0067】

(3) (2) でできた混合物を 80℃, 4 時間及び 180℃, 4 時間加熱硬化することにより、本発明の高誘電率複合材料を得ることができる。

【0068】

次に本発明の高誘電率複合材料の誘電率、誘電損失、及び体積固有抵抗については実施例 1 同様にして測定した。(表 1)

この結果、本比較例の有機樹脂金属複合材料は誘電率について良好な値が得られたものの、誘電損失及び体積固有抵抗が大きな値となり基板材料としては不適であることが分かった。

【0069】

【発明の効果】

本発明により得られた高誘電率複合材料は、無機塩による化成処理を用いた絶縁処理を施し、更に、カップリング処理を施したミクロン以下のサイズの金属粉を有機樹脂に充填した材料であるため、周波数が GHz オーダーでも 25 以上の誘電率且つ 0.1 以下の誘電損失を有する。

【0070】

本高誘電率複合材料を用いた基板は高い誘電率と低い誘電損失を有し、かつ高い体積固有抵抗を有することから、フィルター、A/D 変換、末端、デカップリングコンデンサー、エネルギー貯蔵用コンデンサー内蔵基板として良好な特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明第 1 及び 2 の実施例である絶縁処理後の金属粉の断面図。

【図 2】

本発明第 1 及び 2 の実施例である表面処理後の金属粉の断面図。

【図 3】

本発明第 1 及び 2 の実施例である高誘電複合材料の断面図。

【図 4】

本発明第 3 及び 4 の実施例に用いた金属無機複合材粉の断面図。

【図 5】

本発明第 3 及び 4 の実施例である絶縁処理後の金属無機複合材粉の断面図。

【図 6】

本発明第 3 及び 4 の実施例である表面処理後の金属無機複合材粉の断面図。

【図 7】

本発明第 3 及び 4 の実施例である高誘電複合材料の断面図。

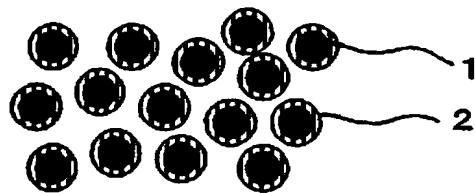
【符号の説明】

1 …金属粉、 2 …絶縁処理膜、 3 …表面処理膜、 4 …樹脂、 5 …無機材、 6 …
金属無機複合粉。

【書類名】 図面

【図1】

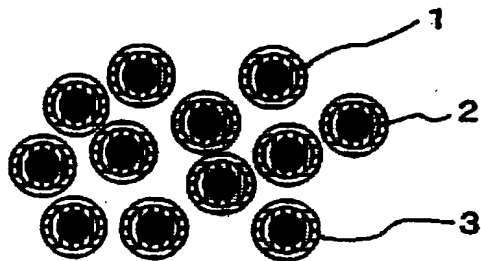
図 1



- 1: 金属粉
- 2: 絶縁処理膜
- 3: 表面処理膜
- 4: 樹脂
- 5: 無機材
- 6: 金属無機複合粉

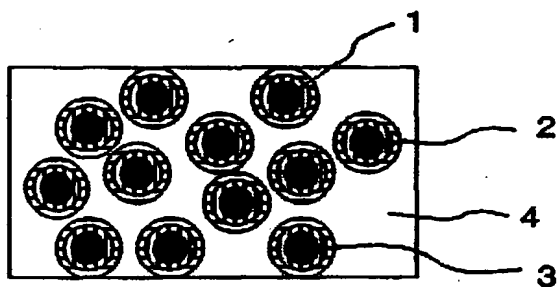
【図2】

図 2



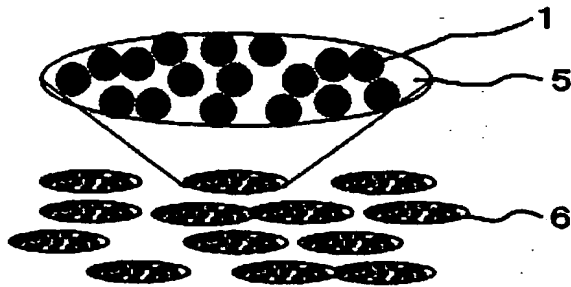
【図3】

図 3



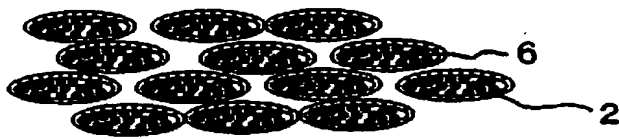
【図4】

図 4



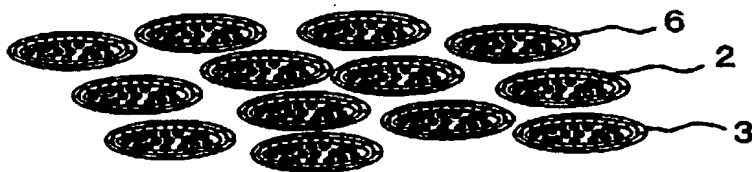
【図5】

図 5



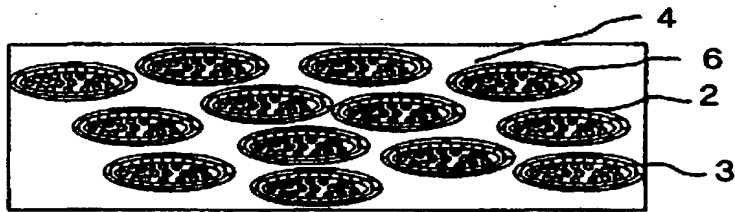
【図6】

図 6



【図7】

図 7



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、有機樹脂に金属粉を必須成分とする無機フィラを分散してなる誘電率が25以上、100MHzから5GHzの周波数領域で誘電損失が0.1以下の高誘電率複合材料、それを用いた多層配線板およびモジュール基板提供することにある。

【解決手段】

金属を必須成分とし無機フィラを分散させたサイズがミクロン以下の粒子に対して化成処理等の絶縁処理を施し、更に有機樹脂との相溶性向上のための表面処理を施した後、有機樹脂と複合化した高誘電率複合材料にある。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-031693
受付番号	50100174625
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月 8日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所